



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 15 477 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 B 31/04
C 08 B 33/02
C 08 B 3/00
C 07 H 13/02
C 07 H 13/04

⑳ Aktenzeichen: 195 15 477.0
㉑ Anmeldetag: 27. 4. 95
㉒ Offenlegungstag: 31. 10. 96

DE 195 15 477 A 1

㉑ Anmelder:
Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258
Schkopau, DE

㉒ Erfinder:
Feix, Gunter, Dr., 06122 Halle, DE; Voigt,
Hans-Dieter, Dr., 06130 Halle, DE; Adler, Bernhard,
Prof. Dr., 06132 Halle, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 32 27 267 A1
DE 22 30 884 A1

⑤4 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polysaccharidestern

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren, Polysaccharidester unterschiedlicher Acylierungsgrade durch Umsetzung von Polysacchariden mit Alkyl- oder Arylestern von organischen Säuren zu gewinnen. Der im ersten Verfahrensschritt freier werdende Alkohol wird in Kreislauffahrweise mit Säureanhydrid wieder verestert, der jeweilige Alkylester dient zugleich als Lösungsmittel sowohl für das Polysaccharid, als auch für den Polysaccharidester. Dieses Kreislaufprinzip ist vorzugsweise für die Veresterung von Stärke geeignet.

DE 195 15 477 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polysaccharidestern, insbesondere von Stärkeestern und Celluloseestern. Bekannt ist, daß Stärke mit einem Amylosegehalt von $\geq 70\%$ durch Umsetzung von Essigsäureanhydrid in Stärkeacetat in Gegenwart von Essigsäure als Lösungsmittel mit einem Acetylierungsgrad von 1,8 bis ca. 3,0 umgesetzt werden kann (DE 41 14 185). Bekannt ist ferner, daß als Acylkomponente native Fettsäuren C_{12} bis C_{22} oder deren Derivate einsetzbar sind und daß die Veresterungen nacheinander ausgeführt zu gemischten Stärkeestern führen. In der gleichen Weise kann man statt der Carbonsäure auch Di- und Tricarbon- oder Hydrocarbonsäure zur Veresterung einsetzen (DE-OS 43 26 118, DE-OS 41 23 000). Die so erzeugten Stärkeester werden als biodegradable Homopolymere (JP 04/05652, JP 04/089004, JP 04/248551) oder Polymerblends mit anderen Thermoplasten (EP 530987, US 5254 607, EP 579546) oder Copolymere mit anderen Polyestern (DE-OS 42 13 282) angewendet.

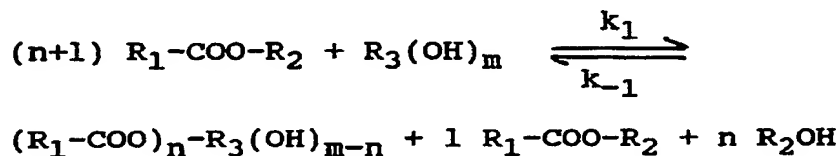
Den genannten Verfahren ist gemein, daß die Acylierungsverfahren eine verdünnte Essigsäure als Abprodukt liefern, die über Wasseraufbereitungsanlagen entsorgt werden muß. Dabei treten als zusätzliche Kosten Materialverlustkosten und Entsorgungskosten auf.

Ziel der Erfindung ist es, Polysaccharide, insbesondere Stärke durch Veresterung unlöslich zu machen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die ökonomische Gestaltung dieses Prozesses zu verbessern, indem er kontinuierlich gestaltet wird, der Umgang mit großen Überschüssen von organischen Säuren und Säureanhydriden vermieden wird und durch Kreislaufführung der Stoffströme der Abproduktstrom auf umweltneutrale Stoffe in geringstmöglicher Menge beschränkt wird. Es soll eine schonende Veresterung ohne bedeutenden Abbau der Polymerbausteine und ohne wesentliche Bildung von Zersetzungsprodukten, die eine Verfärbung der Polymerumwandlungsprodukte bewirken können, erreicht werden.

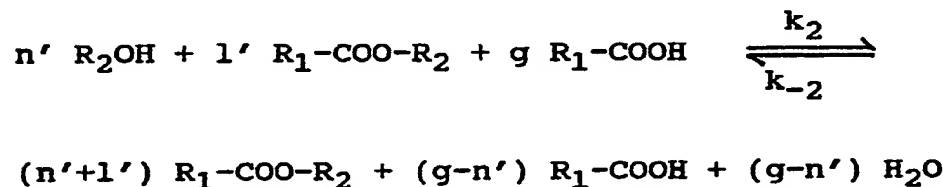
Das Verfahren soll universell anwendbar für die Veresterung mit verschiedenen Acylgruppen sein.

Erfindungsgemäß werden die m freien Hydroxylgruppen der Stärke oder anderer Polysaccharide ($R_3(OH)_m$) zum Teil oder vollständig in einem Umesterungsprozeß durch substituierte oder nichtsubstituierte Carboxylgruppen ersetzt, wobei die eingesetzten Ester ($R_1-COO-R_2$) als Reaktanten (n) und als Lösungsmittel (l) fungieren.



Das Reaktionsgleichgewicht wird auf die Seite der polymeren Ester gedrängt, indem die Reaktionsbedingungen, insbesondere der Druck und die Temperatur so eingestellt werden, daß die sich bildenden Alkohole (R_2OH) mit dem unumgesetzten Ester aus der Reaktionsmischung entweder azeotrop oder entsprechend ihrer Flüchtigkeit in die Gasphase abgetrieben werden (vgl. Tab. 1).

In einem anschließenden Prozeß werden die über die Gasphase abgezogenen Komponenten kondensiert und der Alkohol R_2OH mit einer Säure des Typs R_1-COOH zur Reaktion gebracht.



Dabei wird durch Einstellen der Temperatur und des Druckes dafür gesorgt, daß das gebildete Wasser destillativ, unter Umständen als binäres oder ternäres Heteroazeotrop (vgl. Tab. 1), aus der Reaktionsmischung entfernt und somit das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Reaktionsprodukte verschoben wird.

Geht das Wasser gemeinsam mit dem Alkohol und dem Ester als ternäres Heteroazeotrop über, zerfällt das Kondensat in eine wasserreiche und eine wasserarme flüssige Phase. Aus der wasserarmen Phase wird Wasser in einer angeschlossenen Destillation mit dem ternären Heteroazeotrop über Kopf abgetrieben und anschließend der Alkohol vom Ester getrennt. Der Ester wird in die Umesterungsreaktion zurückgeführt.

Aus dem Produktionsprozeß wird lediglich Wasser mit geringen Verunreinigungen an Alkoholen ausgeschleust.

Die wasserreiche flüssige Phase kann aufgearbeitet oder einer biologischen Kläranlagen zum Abbau des Restalkohols zugeführt werden.

Der im Umesterungsprozeß gebildete Stärke- bzw. Polysaccharidester wird durch Abkühlen des Reaktionsmediums oder mit Wasser ausgefällt. Es entstehen Polysaccharidester mit hohen Substitutionsgraden, die nicht dunkel verfärbt sind und wenig abgebaut sind.

Es lassen sich alle Typen von Polysacchariden mit hohen Ausbeuten umestern.

Insbesondere ist die Methode für die Herstellung von Stärkeestern bzw. Stärkeacetat geeignet und kann

sowohl für amylosereiche, als auch für amylopektinreiche Stärken angewendet werden.

Das Umesterungsverfahren ist aber auch auf andere Polysaccharide mit anderen Carbonsäuren anwendbar, soweit der Reaktant das jeweilige Polyaccharid in ausreichender Menge löst.

Ausführungsbeispiel

In der Umesterungsreaktion wird Stärke in i-Butylacetat gelöst und bei 108°C und Normaldruck zur Reaktion gebracht. Aus dieser Reaktionsmischung entweicht fortlaufend das entstehende i-Butanol in einem Temperaturminimumazeotrop mit der Zusammensetzung 85,1 Mol-% i-Butanol und 14,9 Mol-% i-Butylacetat.

Dadurch wird das Reaktionsgleichgewicht

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{i-Butanol}]^n [\text{Stärkeacetat}]}{[\text{i-Butylacetat}]^n [\text{Stärke}]}$$

$$n < 3$$

in Richtung Stärkeacetat verschoben. Das azeotrope i-Butanol — i-Butylacetat-Gemisch wird kondensiert und bei 90°C in vorgelegtem Eisessig zur Reaktion gebracht. Dabei muß der flüssigen Phase pro kg eingeleitetem Alkohol-Ester-Kondensat 0,635 kg Eisessig zugegeben werden.

Das gebildete Wasser entweicht in einem ternären Hetero-Temperaturminimumazeotrop bei 87°C in der Zusammensetzung 13,0 Mol-% i-Butanol, 16,7 Mol-% i-Butylacetat und 70,3 Mol-% Wasser. Dadurch wird ständig das Reaktionsgleichgewicht

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{i-Butylacetat}] [\text{Wasser}]}{[\text{i-Butanol}] [\text{Essigsäure}]}$$

in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben.

Nach Kondensation zerfällt dieses Azeotrop in zwei flüssige Phasen (vgl. Abb. 1).

Die wasserreiche flüssige Phase kann entweder verworfen werden, oder es werden die organischen Bestandteile über Kopf in der Zusammensetzung des Hetroazeotrops (vgl. Tab. 1) vom Wasser, welches im Sumpf verbleibt, abgetrennt. Aus der organischen Phase wird in gleicher Weise zunächst das Wasser im ternären Heteroazeotrop über Kopf abgetrennt. Gleichzeitig erfolgt als Seitenstromabnahme oder anschließend über Kopf die Entfernung des i-Butanols als binäres Azeotrop bei 107,6°C und einem Molanteil von 14,9 Mol-% i-Butylacetat. Diese Fraktion geht als identisches Ausgangsprodukt in die Veresterungsreaktion mit Eisessig zurück. Die anfallenden ternären Heteroazeotrope werden kondensiert und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Das bei der Destillation der organischen flüssigen Phase im Sumpf anfallende i-Butylacetat wird als Reaktant der Umesterungsreaktion zugeführt.

Das Ausführungsbeispiel ist als Fließbild in Abb. 1 dargestellt. Das in der Umesterungsreaktion gebildete Stärkeacetat liegt im Lösungsmittel als echte Lösung vor. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung fällt die Hauptmasse des Reaktionsproduktes aus, der bei 25°C im i-Butylester verbleibende Stärkeacetatanteil beträgt nur noch 0,09 Ma-%. Diese Flüssigkeit wird wieder als Reaktant eingesetzt.

Tabelle 1

Thermodynamische Daten zum Siedeverhalten der Reaktionspartner

Stoffe		Azeotrop			Azeotrop		quaternäres		
reine Komponenten	Siedepunkt/ °C	binäres		Art des Azeotrops	ternäres		Azeotrop mit Essigsäure		
		Zusammen- setzung / Mol. %	Temperatur / °C		Zusammen- setzung / Mol. %	Temperatur / °C		Art des Azeotrops	
Methanol	64,7	33,2	53,8	Hom. 760 Torr	bildet	kein ternäres Azeotrop	keine Angabe		
Methylacetat	56,9	66,8							
Wasser	100,0								
Ethanol	78,3	46,0	71,8	Hom. 760 Torr	11,8	70,3	Het. 760 Torr	keine Angabe	
Ethylacetat	77,1	54,0			59,0				
Wasser	100,0				29,2				
n-Propanol	97,2	61,0	94,7	Hom. 760 Torr	15,7	82,2	Het. 760 Torr	kein Azeotrop	
n-Propylacetat	101,6	39,0			28,1				
Wasser	100,0				56,2				
i-Propanol	82,3	69,0	80,7	Hom. 760 Torr	13,7	75,5	Het. 760 Torr	kein Azeotrop	
i-Propylacetat	88,7	31,0			47,4				
Wasser	100,0				38,9				
n-Butanol	117,7	79,0	116,8	Hom. 760 Torr	13,6	90,7	Het. 760 Torr	kein Azeotrop	
n-Butylacetat	126,2	21,0			11,6				
Wasser	100,0				74,8				
i-Butanol	107,9	85,1	107,6	Hom. 760 Torr	13,0	87,0	Het. 760 Torr	kein Azeotrop	
i-Butylacetat	117,2	14,9			16,7				
Wasser	100,0				70,3				
sek.-Butanol	99,5	90,8	99,6	Hom. 760 Torr	19,1	85,5	Het. 760 Torr	kein Azeotrop	
sek.-Butylacetat	112,2	9,2			23,2				
Wasser	100,0				57,7				
n-Pentanol	137,9	bildet		binäres Azeotrop		10,6	94,8	Het. 760 Torr	kein Azeotrop
n-Amylacetat	148,8					2,2			
Wasser	100,0					87,2			
i-Pentanol	131,3	99,0	131,2	Hom. 760 Torr	11,7	93,6	Het. 760 Torr	keine Angabe	keine Angabe
i-Amylacetat	142,1	1,0			6,1				
Wasser	100,0				82,2				

Patentansprüche

- Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polysaccharidestern, insbesondere von Stärkeestern, durch teilweise oder vollständige Veresterung der freien Hydroxylgruppen der Polysaccharide, dadurch gekennzeichnet, daß Polysaccharide mit flüssigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbonsäureestern, die Polysaccharide lösen, umgeestert werden, die freigesetzte Alkoholkomponente im Azeotrop mit dem Ausgangsester abgetrieben, anschließend mit der Carbonsäure oder dem Carbonsäureanhydrid verestert und in den Kreislauf zurückgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung mit Acetaten der Alkohole C₁ bis C₃ erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung mit Acetaten der Alkohole C₅ bis C₁₂ erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung mit n-, iso- oder sek-Butylacetat erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß native Stärken, wie Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Erbsenstärke oder Maisstärke umgeestert werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß high-Amylosestärken mit Amylosegehalt > 60% verestert werden.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Cellulose verestert wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Disaccharide verestert werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

